

## РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

©Е. П. Собина

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,  
г. Екатеринбург, Российская Федерация  
E-mail: 251@uniim.ru, ORCID: 39062306800

Поступила в редакцию 29 сентября 2017 г., после доработки – 6 октября 2017 г.

Принята к публикации – 8 октября 2017 г.

*Представлены результаты исследований по разработке стандартного образца удельной поверхности кварцевого песка, который является практически непористым и, соответственно, имеет низкие значения удельной поверхности  $\sim 0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ . Проведена оценка стандартной неопределенности от неоднородности материала стандартного образца, стандартной неопределенности от нестабильностью материала стандартного образца, а также стандартной неопределенности характеристики с использованием Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2014. Метрологические характеристики стандартного образца определены с применением низкотемпературного газоадсорбционного метода. В качестве адсорбата для повышения точности измерений использовался криптон.*

**Ключевые слова:** оксид кремния, стандартный образец, государственный первичный эталон, песок, непористые вещества, малопористые вещества, адсорбция газов, газопроницаемость порошков, термогравиметрический анализ

---

### Ссылка при цитировании:

Собина Е. П. Разработка стандартного образца удельной поверхности кварцевого песка // Стандартные образцы. 2017. № 2. С. 21–26. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-2-21-26.

### For citation:

Sobina E. P. Development of a certified reference material for specific surface area of quartz sand. Standartnye obrazcy = Reference materials, 2016, vol. 13, No. 2, pp. 21–26. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-2-21-26 (In Russ.).

## DEVELOPMENT OF A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL FOR SPECIFIC SURFACE AREA OF QUARTZ SAND

©Egor P. Sobina

Ural Research Institute for Metrology (UNIIM)  
Ekaterinburg, the Russian Federation  
e-mail: 251@uniim.ru, ORCID: 39062306800

Received – September 29, 2017; Revised October 6, 2017

Accepted for publication – October 8, 2017

*The paper presents results of a research on the development of a certified reference material (CRM) for specific surface area of quartz sand, which is practically non-porous, and therefore has low specific surface area value  $\sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . The standard uncertainty due to RM inhomogeneity, the standard uncertainty due to RM instability, as well as the standard uncertainty due to characterization were estimated using the State Primary Standard GET 210-2014 for Units of Specific Absorption of Gases, Specific Surface Area, Specific Volume, and Pore Size of Solid Substances and Materials. The metrological characteristics of the CRM were determined using a low-temperature gas adsorption method. Krypton was used as an adsorbate to increase measurement accuracy.*

**Key words:** silicon dioxide, reference material, state primary standard, sand, non-porous substances, low-porous substances, gas adsorption, gas permeability of powders, thermogravimetric analysis

### Введение

В промышленности имеется необходимость контроля качества удельной поверхности непористых или малопористых веществ (песок, цемент, керамика и др.) с величиной удельной поверхности от 0,1 до 1,0 м<sup>2</sup>/г. Однако до сих пор в России отсутствует стандартный образец (СО), имеющий аттестованное значение удельной поверхности в данном диапазоне. Величина удельной поверхности косвенно показывает характерный размер частиц порошков, а также во многом от величины удельной поверхности зависит газопроницаемость порошков, что очень важно для контроля технологических процессов на всех стадиях промышленного цикла. Для метрологического обеспечения в ФГУП «УНИИМ» был создан Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов ГЭТ 210–2014<sup>1</sup> [1], который успешно участвовал в ключевых сличениях ССQM-K136 «Ключевые сличения в области измерений характеристик пористости нанопористого оксида алюминия» [2] и в на-

стоящее время имеет 16 строк калибровочных и измерительных возможностей (СМС – Calibration and Measurement Capabilities) в базе данных МБМВ [3].

Данная работа посвящена созданию СО удельной поверхности кварцевого песка QSiO<sub>2</sub> СО УНИИМ.

### Материалы и методы

Исходный материал СО – кварцевый песок производства SIGMA-ALDRICH<sup>2</sup>. Преобладающий размер частиц кварцевого песка составляет 34 мкм по результатам измерений с помощью лазерного гранулометра SALD. Для выбора оптимальных условий подготовки образца материал СО кварцевого песка был проанализирован методами термогравиметрического анализа, сопряженного с дифференциальной сканирующей калориметрией и масс-спектрометрией для контроля выделяющихся газообразных веществ. Показано, что постоянная масса достигается уже при температуре 150 °С. В итоге были выбраны условия для очистки материала стандартного образца от сорбированных на его поверхности веществ путем его нагревания в вакууме. Рекомендуемый режим подготовки образца к измере-

<sup>1</sup> ГЭТ 210–2014. Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов // Росстандарт [сайт]. URL: [http://www.fundmetrology.ru/08\\_standard/2list.aspx?z=&n=210-2014&r=](http://www.fundmetrology.ru/08_standard/2list.aspx?z=&n=210-2014&r=)

<sup>2</sup> 83340 Sand, white quartz // SIGMA-ALDRICH [сайт]. URL: [www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/83340?lang=en&region=RU](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/83340?lang=en&region=RU)

ниям: вакуумирование пробы со скоростью 0,67 кПа/с до остаточного давления 1,3 Паи вакуумирование в течение 10 минут, затем медленный нагрев со скоростью не более 5 °С/мин. до 150 °С и выдерживание при данной температуре в вакууме в течение 1 часа. Для получения изотерм адсорбции проводили измерения значений удельной адсорбции криптона/азота (моль/кг) или сорбционной емкости криптона/азота (см<sup>3</sup>/г) при температуре жидкого азота при соответствующих значениях относительных давлений ( $P/P_0$ ). Первое значение  $P/P_0$  на изотерме 0,01, последующие точки выбирали в зависимости от адсорбата, последнее  $-P/P_0=0,30$  для криптона и  $P/P_0=0,99$  для азота. Коэффициент неидеальности азота  $-0,464 \cdot 10^{-6} \text{Па}^{-1}$  при температуре жидкого азота 77,35 К, коэффициент неидеальности криптона  $-0,225 \cdot 10^{-6} \text{Па}^{-1}$  при температуре жидкого азота 77,35 К.

Для проведения измерений удельной поверхности использовали модель Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) [4]. Удельную поверхность измеряли не менее, чем по десяти точкам в диапазоне  $P/P_0$  от 0,05 до 0,30 в случае использования азота в качестве адсорбата. Площадь, занимаемая одной молекулой азота, 0,162 нм<sup>2</sup>. Удельную поверхность также измеряли не менее, чем по десяти точкам в диапазоне  $P/P_0$  от 0,05 до 0,23 в случае использования криптона в качестве адсорбата. Площадь, занимаемая одной молекулой криптона, 0,210 нм<sup>2</sup>. Результаты измерений удельной поверхности с использованием азота и криптона хорошо согласуются между собой.

По результатам измерений газоадсорбционным методом с использованием в качестве адсорбата азота получено, что для материала СО характерен II тип изотерм сорбции [4], который наблюдается для непористых и макропористых веществ (рис. 1).

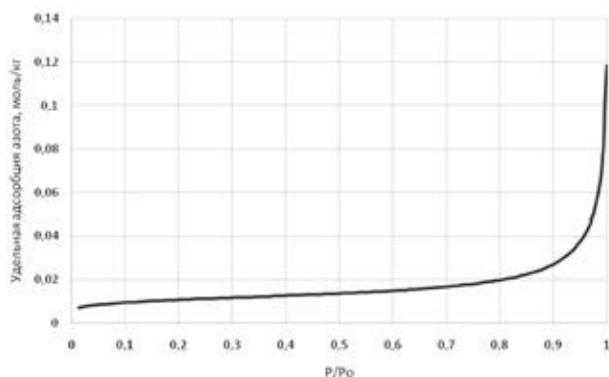


Рис. 1. Изотерма сорбции азота кварцевым песком при 77,35 К, полученная на ГЭТ 210-2014

Fig. 1. Sorption isotherm for nitrogen onto quartz sand at 77,35 K, obtained with the help of GET 210-2014

## Определение метрологических характеристик СО

Для определения удельной поверхности  $\text{SiO}_2$  был использован ГЭТ 210-2014 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов, который имеет метрологические характеристики, приведенные в работе [1]. Для установления метрологических характеристик СО в качестве адсорбата был выбран криптон, т. к. данный СО кварцевого песка имеет низкие значения удельной поверхности и более высокая чувствительность измерений наблюдается в случае применения криптона, т. к. для него характерны более низкие значения давления насыщенных паров по сравнению с азотом [4].

## Исследование однородности СО

Исследование однородности материала образцов проводили в соответствии с ГОСТом [5]. Материал СО был тщательно перемешан и расфасован по 25 г в стеклянные банки в количестве 40 экз. Отбирали от 1 партии случайным образом ( $N=7$  экземпляров) и проводили ( $J=2$ ) измерения удельной поверхности кварцевого песка. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, представлена в табл. 1.

Стандартную неопределенность, обусловленную неоднородностью между экземплярами, оценивали по формуле

$$u_n = \sqrt{(MS_s - MS_1)/J}, \quad (1)$$

где

$$MS_s = J \sum_{n=1}^N (\bar{X}_n - \bar{\bar{X}})^2 / (N-1)$$

– дисперсия между результатами, полученными для разных банок с СО;

– дисперсия, обусловленная результатами измерений величины в одном экземпляре;  $x_{nj}$  –  $j$ -й результат единичного измерения величины в  $n$ -м экземпляре;

$$\bar{X}_n = \sum_{j=1}^J X_{nj} / J; \quad \bar{\bar{X}} = \sum_{n=1}^N \bar{X}_n / N.$$

Повторяемость измерений в данном случае сравнима с их прецизионностью, поэтому в случае, если  $MS_s \leq MS_1$ , стандартную неопределенность оценивали как

$$u_n = \sqrt{MS_1 / J \sqrt{2/\nu_{MS_1}}}, \quad (2)$$

$\nu_{MS_1} = N(J-1)$  – число степеней свободы.

Таблица 1. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью для удельной поверхности БЭТ (S(БЭТ))

Table 1. Estimate of standard uncertainty due to inhomogeneity for specific surface area of BET (S(BET))

Номер экземпляра СО	Результаты измерений в условиях повторяемости, S (БЭТ), м <sup>2</sup> /г		Размах, r, м <sup>2</sup> /г	Стандартное отклонение СКО, м <sup>2</sup> /г
1	0,8140	0,8097	0,0043	0,0030
2	0,8081	0,8240	-0,0159	0,0112
3	0,8100	0,8120	-0,0020	0,0014
4	0,8140	0,8150	-0,0010	0,0007
5	0,8072	0,8262	-0,0190	0,0134
6	0,8235	0,8248	-0,0013	0,0009
7	0,8256	0,7896	0,0360	0,0255
Стандартная неопределенность от неоднородности (СКО от неоднородности), м <sup>2</sup> /г				0,006

**Исследование стабильности стандартного образца**

Стабильность СО, выражающуюся в неизменности значений аттестованной характеристики во времени при соблюдении условий хранения и применения, исследовали классическим методом согласно рекомендациям, приведенным в ГОСТе [5]. Результаты измерений обрабатывали методом регрессионного анализа[5]:

$$y = A + b_1 t, \quad (3)$$

где  $y$  – удельная поверхность кварцевого песка,  $A$  – аттестованное значение удельной поверхности стандартного образца,  $b_1$  – неопределенный коэффициент модели, оцениваемый методом наименьших квадратов;  $t$  – число дней, прошедших с момента начала исследования стабильности материала СО. Результаты представлены в табл. 2.

После оценки коэффициента  $b_1$  оценивали значимость коэффициента регрессии по  $t$ -критерию. Сравнивали полученное значение  $t$  с квантилем распределения Стюдента. Гипотезу о незначимости коэффициента регрессии  $b_1$  принимали, если выполняется неравенство

$$\hat{t} \leq t_{f; 0,95}. \quad (4)$$

В случае если коэффициент регрессии  $b_1$  незначим, то стандартную неопределенность, обусловленную нестабильностью, рассчитывали по формуле

$$u_s = t_p u_{b_1} \quad (5)$$

где  $t_p$  – интервал времени (количество дней), в котором необходимо оценить неопределенность;  $u_{b_1}$  – стандартная неопределенность коэффициента регрессии  $b_1$ .

Аттестованное значение СО  $\hat{A}$  оценивали как среднеарифметическое всех результатов:

$$\hat{A} = \bar{X} = \hat{A} = \bar{X} \sum_{i=1}^n X_i / n. \quad (6)$$

Расширенную неопределенность аттестованного значения оценивали как

$$U = 2\sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_n^2 + u_{нд}^2} \quad (7)$$

где  $u_A$  – стандартная неопределенность типа А, оцениваемая по экспериментальным данным согласно ГОСТу [6];  $u_B$  – стандартная неопределенность типа В в соответствии с паспортом на ГЭТ 210-2014;  $u_{нд}$  – стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью СО.

Таблица 2. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной нестабильностью

Table 2. Estimate of standard uncertainty due to instability

Аттестованная характеристика	Наклон зависимости $b_1$	Стандартная неопределенность $b_1, u_{b_1}$	Стандартная неопределенность, обусловленная нестабильностью $u_n (t=360 \text{ дней} \approx 1 \text{ год}), \text{ м}^2/\text{г}$
Удельная поверхность (БЭТ)	-0,0001	0,00005	0,008

Таблица 3. Бюджет неопределенности аттестованных значений стандартных образцов  
Table 3. Uncertainty budget for certified values of reference materials

Аттестованная характеристика	Значение характеристики	$u_h$	$u_s$	$u_B$	$u_A$	$U, k=2$	$U, \%, k=2$
Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	0,815	0,008	0,006	0,006	0,004	0,025	3,0

Бюджет неопределенности аттестованного значения СО приведен в табл. 3. Документы на разработанный СО оформлены в соответствии с [6].

Разработанный СО по своим метрологическим характеристикам соответствует требованиям к рабочим эталонам первого разряда в соответствии с [7].

Для оценки пригодности СО и исследования его коммутативности были проведены измерения в сторонних лабораториях и показана применимость разработанного СО не только для газоадсорбционного метода, но и для метода на основе воздухопроницаемости (реализованного, в частности, на приборах ПСХ-11 и др.). Проведенные испытания показали пригодность разработанного СО для поверки и калибровки различных типов газоадсорбционных анализаторов.

### Заключение

В результате проведенных исследований создан СО удельной поверхности кварцевого песка (SiO<sub>2</sub>СО УНИИМ). СО расфасован по 25 г в банки с завинчивающимися крышками. Срок годности СО 12 месяцев.

СО предназначен для калибровки средств измерений и контроля точности результатов измерений удельной поверхности. СО может применяться для поверки СИ и аттестации методик измерений сорбционных характеристик нанопористых материалов, для испытаний СИ и СО в целях утверждения типа и для других видов метрологического контроля при соответствии

его метрологических характеристик установленным требованиям.

СО удельной поверхности кварцевого песка (SiO<sub>2</sub>СО УНИИМ) имеет прямую прослеживаемость к ГЭТ 210-2014.

Разработанный СО удельной поверхности кварцевого песка (SiO<sub>2</sub>СО УНИИМ) внесен в Государственный реестр стандартных образцов утвержденных типов Российской Федерации под номером ГСО 10900–2017 с метрологическими характеристиками, приведенными в описании типа. Сведения о СО представлены в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений<sup>3</sup>. Материалы по разработке ГСО 10900–2017 направлены в МГС для признания ГСО 10900–2017 в качестве межгосударственного стандартного образца (МСО).

В настоящее время работы по выпуску новых партий и типов СО сорбционных свойств продолжают в лаборатории метрологического обеспечения нанопористых материалов, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ.

*Автор прочел и одобрил окончательный вариант рукописи.*

<sup>3</sup> ГСО 10900–2017 Стандартный образец удельной поверхности кварцевого песка (QSiO<sub>2</sub> СО УНИИМ) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%2010900-2017](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%2010900-2017).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Собина Е. П. Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов. // Измерительная техника. 2015. № 10. С. 3–7
2. Sobina E., Zimathis A., Prinz C., Emmerling F., Unger W., R. de Santis Neves, Galhardo C. E., E. De Robertis, Wang H., Mizuno K. and Kurokawa A. Final report of CCQM-K136 Measurement of porosity properties (specific adsorption, BET specific surface area, specific pore volume and pore diameter) of nanoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Metrologia, 2016, Vol.53, № 1a, C. 1–39. DOI: 10.1088/0026-1394/53/1A/08014.

### REFERENCES

1. Sobina E. P. National primary standard GET 210-2014 for the units of specific absorption of gases, specific surface, specific volume, and pore size of solid substances and materials. Measurement Techniques. 2016, Vol.58, № 10, pp. 1083–1089
2. Sobina E., Zimathis A., Prinz C., Emmerling F., Unger W., R. de Santis Neves, Galhardo C. E., E. De Robertis, Wang H., Mizuno K. and Kurokawa A. Final report of CCQM-K136 Measurement of porosity properties (specific adsorption, BET specific surface area, specific pore volume and pore diameter) of nanoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Metrologia, 2016, Vol.53, № 1a, pp. 1–39. DOI: 10.1088/0026-1394/53/1A/08014.

3. Amount of substance, Advanced materials, Russian Federation, VNIIM (D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Rosstandart) UNIM (Ural Scientific and Research Institute for Metrology, Rosstandart) // BIPM [сайт]. URL [www.kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/RU/QM\\_RU\\_9.pdf](http://www.kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/RU/QM_RU_9.pdf) (дата обращения: 12.09.2017).

4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

5. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартиформ, 2016. 61 с.

6. ГОСТ Р 54500.1–2011/Руководство ИСО/МЭК 98–1:2009. Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по неопределенности измерения. М.: Стандартиформ, 2012. 22 с.

7. Собина Е. П. Разработка государственной поверочной схемы для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов. // Измерительная техника. № 4. 2017. С. 65–67.

3. Amount of substance, Advanced materials, Russian Federation, VNIIM (D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Rosstandart) UNIM (Ural Scientific and Research Institute for Metrology, Rosstandart). Available at: [http://www.kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/RU/QM\\_RU\\_9.pdf](http://www.kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/RU/QM_RU_9.pdf).

4. Greg S., Sing K. Adsorption, specific surface area, porosity. Moscow, MirPub., 1984, 306 p.

5. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Moscow, Standartinform Publ., 2016, 61 p. (In Russ.).

6. GOST R 54500.1–2011/ISO/IEC Guide 98–1:2009 Uncertainty of measurement. Part 1. Introduction to guides on uncertainty in measurement. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 24 p. (In Russ.).

7. Sobina E. P. Development of a state verification scheme for instruments measuring the specific adsorption of gases and specific surface area, specific volume, and size of pores of solid substances and materials. Measurement Techniques. 2017, Vol.60, № 4, pp. 309–402

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Собина Егор Павлович** – канд. хим. наук, заместитель директора по инновациям, заведующий лабораторией метрологического обеспечения и наноиндустрии Уральского научно-исследовательского института метрологии, член-корреспондент Метрологической академии.  
Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург,  
ул. Красноармейская, 4  
e-mail: [251@uniim.ru](mailto:251@uniim.ru)  
ORCID: 39062306800

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Egor P. Sobina** – Cand. Sci. (Chem.), Deputy Director for Innovation, Head of laboratory of metrological assurance and nanoindustry, Ural Research Institute for Metrology (UNIIM), corresponding member of the Russian Academy of Metrology.  
4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation  
e-mail: [251@uniim.ru](mailto:251@uniim.ru)  
ORCID: 39062306800